

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-104111

(P2004-104111A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
**H01L 21/316**  
**C07F 7/00**  
**C23C 14/08**  
**C23C 14/58**  
**C23C 16/40**

F 1  
**H01L 21/316**  
**C07F 7/00**  
**C23C 14/08**  
**C23C 14/58**  
**C23C 16/40**

テーマコード(参考)

4G048

4H049

4K029

4K030

5F038

審査請求 有 請求項の数 17 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-292164 (P2003-292164)  
(22) 出願日 平成15年8月12日 (2003.8.12)  
(31) 優先権主張番号 2002-047518  
(32) 優先日 平成14年8月12日 (2002.8.12)  
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 390019839  
三星電子株式会社  
大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞 416  
(74) 代理人 100064414  
弁理士 碓野 道造  
(72) 発明者 季 正 賢  
大韓民国 京畿道 水原市 八達区 灵通  
洞 988-2番地 東  
亞アパート 715棟 802号  
(72) 発明者 ▼閃▲ ヨセブ  
大韓民国 京畿道 水原市 八達区 灵通  
洞 988-2番地 サ  
ルグゴル 7団地 星志アパート  
711棟 401号

最終頁に続く

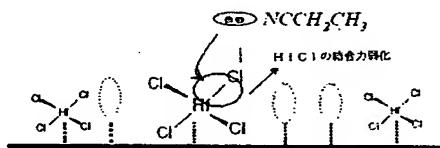
(54) 【発明の名称】ハフニウム酸化膜形成用前駆体、ハフニウム酸化膜の形成方法、キャパシタ構造体、トランジスタ構造体及び電子素子

## (57) 【要約】

【課題】ハフニウム酸化膜形成用前駆体及び前記前駆体を利用したハフニウム酸化膜の形成方法を提供する。

【解決手段】四塩化ハフニウムと窒素化合物とが結合されたことを特徴とするハフニウム酸化膜形成用前駆体により、電気的特性を改善しつつ低温蒸着が可能であり、蒸着速度が向上して向上した段差被覆性を示すハフニウム酸化膜形成用前駆体、この前記前駆体を利用したハフニウム酸化膜の形成方法及び前記前記形成方法が得られる。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

四塩化ハフニウムと窒素化合物とが結合されたことを特徴とするハフニウム酸化膜形成用前駆体。

## 【請求項 2】

前記窒素化合物は、ピリジン系、アミン系またはニトリル系窒素化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のハフニウム酸化膜形成用前駆体。

## 【請求項 3】

前記アミン系窒素化合物は、次の化学式に示す化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のハフニウム酸化膜形成用前駆体。

10

## 【化 1】



(ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立的に水素、ハロゲン原子または炭素原子数 1 ~ 10 の置換または非置換のアルキル基を示す。)

20

## 【請求項 4】

前記アミン系窒素化合物は、アミン、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノイソプロピルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン及びジイソプロピルアミンよりなる群から選択される一種類以上からなることを特徴とする請求項 3 に記載のハフニウム酸化膜形成用前駆体。

20

## 【請求項 5】

前記ニトリル系窒素化合物は、次の化学式に示す化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のハフニウム酸化膜形成用前駆体。



(ただし、R<sub>4</sub>は炭素原子数 1 ~ 10 の置換または非置換のアルキル基を示す。)

30

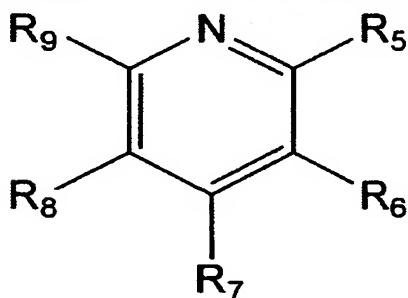
## 【請求項 6】

前記ニトリル系窒素化合物は、アセトニトリル、イソプロピルニトリル及びブチロニトリルよりなる群から選択される一種類以上からなることを特徴とする請求項 5 に記載のハフニウム酸化膜形成用前駆体。

40

## 【請求項 7】

前記ピリジン系窒素化合物は、次の化学式に示す化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のハフニウム酸化膜形成用前駆体。



(ただし、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は炭素原子数 1 ~ 10 の置換または非置換のアルキル基、シアノ基、アミノ基またはヒドロキシ基を示す。)

50

## 【請求項 8】

前記ピリジン系窒素化合物は、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン及びピラゾ

ールよりなる群から選択される一種類以上からなることを特徴とする請求項7に記載のハフニウム酸化膜形成用前駆体。

【請求項9】

四塩化ハフニウムと窒素化合物とが結合した化合物を、有機溶媒に希釈して、液状の前駆体を作成する段階と、

基板を反応器内に配置した後、前記液状の前駆体を、気化器を介して反応器に供給して基板表面に吸着させる段階と、

不活性気体を使用して前記反応器をバージングする段階と、

前記反応器に酸化剤を供給して前記基板表面に吸着した生成物を酸化させることにより、前記基板上に原子層を蒸着させる段階と、

不活性気体を使用して前記反応器をバージングする段階と、を含むことを特徴とするハフニウム酸化膜の形成方法。10

【請求項10】

前記酸化剤の供給前後または同時に、反応活性剤をさらに供給することを特徴とする請求項9に記載のハフニウム酸化膜の形成方法。

【請求項11】

前記酸化剤が水蒸気、酸素ガス、亜酸化窒素ガス、プラズマ活性酸素ガスまたはオゾンガスであることを特徴とする請求項9に記載のハフニウム酸化膜の形成方法。

【請求項12】

前記反応活性剤がピリジン、アセトニトリルまたはアミンであることを特徴とする請求項10に記載のハフニウム酸化膜の形成方法。20

【請求項13】

前記有機溶媒がテトラヒドロフラン、ブチルアセテート、シクロヘキサン、プロピオニトリルまたはブチロニトリルであることを特徴とする請求項9に記載のハフニウム酸化膜の形成方法。

【請求項14】

前記液状の前駆体を、ノズルの開閉を使用する時分割方式を使用して注入することを特徴とする請求項9に記載のハフニウム酸化膜の形成方法。

【請求項15】

下部電極と、30

前記下部電極上部に形成された誘電体膜と、

前記誘電体膜上部に形成された上部電極とを含み、

前記誘電体膜を請求項9によるハフニウム酸化膜の形成方法により蒸着させることを特徴とするキャパシタ構造体。

【請求項16】

ソース電極と、

ドレーン電極と、

前記ソース電極とドレーン電極間に伝導性領域を有する基板と、

前記伝導性領域上部に形成されているゲート絶縁膜と、

前記ゲート絶縁膜上部に形成されたゲート電極とを含み、40

前記ゲート絶縁は、請求項9によるハフニウム酸化膜の形成方法により蒸着されたことを特徴とするトランジスタ構造体。

【請求項17】

請求項15の製造方法により得られたキャパシタ構造体及び請求項16の製造方法により得られたトランジスタ構造体のうち一つ以上を採用して得られることを特徴とする電子素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハフニウム酸化膜形成用前駆体及びこの前駆体を利用したハフニウム酸化膜50

の形成方法に係り、さらに具体的には電気的特性を改善し、かつ低温蒸着が可能であり、蒸着速度が向上し、段差被覆性を改善できるハフニウム酸化膜形成用前駆体及びこの前駆体を利用したハフニウム酸化膜の形成方法、さらには、この形成方法により得られたハフニウム酸化膜を使用したキャパシタ、トランジスタ及びこれらを備えた電子素子に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体メモリを始めとする半導体素子において、誘電体は、ゲート酸化膜やキャパシタ誘電体などとして利用されており、この誘電体の特性は、半導体素子の動作特性に非常に大きな影響を及ぼす。ゲート酸化膜やキャパシタ用の誘電体材料として、従来は、一般的な誘電体薄膜であるシリコン酸化膜が主に使われてきたが、半導体素子が高集積化されるにともない、高い誘電率を有したハフニウム酸化膜、ジルコニウム酸化膜、アルミニウム酸化膜およびストロンチウムチタニウム酸化膜などについての研究が進められている。前記した新しい誘電体物質のうちハフニウム酸化膜 ( $HfO_2$ ) は  $5.9\text{ eV}$  の高いバンドギャップを有し、さらに誘電率は  $20$  以上あって、シリコンと  $Hf - O$ との界面安定性に優れているため、特に、次世代高集積半導体素子において、有用性が一層高まると予想されている。

10

【0003】

このようなハフニウム酸化膜を蒸着する方法としては、従来、スパッタリングや化学的蒸着法 (CVD) または原子層蒸着法 (ALD) などが用いられてきたが、半導体素子の集積度の向上にともない、高い段差被覆性が要求されるようになってきたため、ALD法に注目が集まつた。しかしながら、原子単位の層の厚さを有する薄膜を繰り返し堆積させる場合には、ALD法では所望するだけの段差被覆性を得ることが難しいという問題点があった。

20

【0004】

また、ハフニウム酸化膜の蒸着速度は遅いため、下部電極に使われるシリコンが酸化雰囲気に露出することで、ハフニウム酸化膜を形成すると同時に、 $SiO_2$ 膜が形成されるため、単独の  $HfO_2$ 膜による誘電体特性が得られないことが知られている。例えば、 $HfO_2$ 膜を形成するためのハフニウム供給源として多用される四塩化ハフニウム ( $HfCl_4$ ) を使用して蒸着する場合、理論的には  $0.11\text{ nm/cycle}$  以上の蒸着速度を得られるが、実際工程では  $0.07\text{ nm/cycle}$  程度の蒸着速度しか得られない。このような蒸着速度の遅い原因としては、図1に示すように吸着時に隣接する塩素原子間の反発力が発生して、単位面積当たりに吸着する  $HfCl_4$  の量が減り、それにより蒸着速度の低下が発生するためと推定される。また、ハフニウム供給源に  $HfCl_4$  を用いた場合、室温においては固体状態であり、 $200^\circ C$ においても  $0.1\text{ torr}$  ( $1\text{ torr} = 133.32\text{ Pa}$ ) の低い蒸気圧しか有していない。このためバーリング方式を使用する時には、単位サイクル当たりの反応器に供給される  $HfCl_4$  の量が非常に少ないため、立体構造の半導体素子に適用しようとした場合に、表面面積が極端に広くなり、段差被覆性の低下を招く原因となっていた。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

したがって、本発明がなそうとする技術的課題は、従来のハフニウム供給源である  $HfCl_4$  の問題点を改善したハフニウム酸化膜形成用前駆体を提供することである。

【0006】

また、本発明がなそうとする他の技術的課題は、このハフニウム酸化膜形成用前駆体を使用したハフニウム酸化膜の形成方法を提供することである。

【0007】

さらに、本発明がなそうとする他の技術的課題は、このハフニウム酸化膜の形成方法を使用して得られるハフニウム酸化膜を利用したメモリ素子用キャパシタまたはトランジス

50

タ、そしてこれらを利用した電子素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記技術的課題を達成するために本発明は、 $HfCl_4$ に窒素化合物を結合させたことを特徴とするハフニウム酸化膜形成用前駆体を提供する。この前駆体において、窒素化合物としては、ピリジン系、アミン系またはニトリル系窒素化合物が望ましい。さらに、この前駆体において、アミン系窒素化合物としては、次に示す化学式(1)の化合物が望ましい。

【化1】



(ただし、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ独立的に水素、ハロゲン原子または炭素原子数1～10の置換または非置換のアルキル基を示す。)

10

【0009】

前記アミン系窒素化合物の例としては、アミン、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノイソプロピルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチロアミンなどが挙げられる。

【0010】

また、この前駆体において、ニトリル系窒素化合物としては、次に示す化学式(2)の化合物が望ましい。

20



(ただし、 $R_4$ は炭素原子数1～10の置換または非置換のアルキル基を示す。)

【0011】

このニトリル系窒素化合物の例としては、アセトニトリル、イソプロピルニトリル、ブチロニトリルなどを用いることができる。また、このピリジン系窒素化合物の例としては、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピラジン、ピラゾールなどを用いることができる。

30

【0012】

また、他の技術的課題を達成するために本発明は、 $HfCl_4$ と窒素化合物とが結合した化合物を有機溶媒に希釈して、液状の前駆体を形成する段階と、基板を反応器内に配置した後、この液状の前駆体を、気化器を介して反応器内に供給して、それを基板表面に吸着させる段階と、不活性気体を使用して前記反応器をバージングする段階と、前記反応器に酸化剤を供給して前記基板表面に吸着した生成物を酸化させることにより前記基板上に原子層を蒸着させる段階と、不活性気体を使用して前記反応器をバージングする段階と、を含むことを特徴とするハフニウム酸化膜の形成方法を提供する。

【0013】

40

この形成方法において、酸化剤の供給前後または同時に反応活性剤をさらに供給することもできる。また、酸化剤としては、水蒸気、酸素ガス、亜酸化窒素ガス、プラズマ活性酸素ガスまたはオゾンガスを使用してもよい。また、この形成方法において、反応活性剤としては、ピリジン、アセトニトリルまたはアミンを使用することが望ましい。

【0014】

前記形成方法において有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、ブチルアセテート、シクロヘキサン、プロピオニトリルまたはブチロニトリルなどを使用してもよい。また、液状の前駆体は、ノズルの開閉を利用した時分割方式で注入できる。

【0015】

50

さらに他の技術的課題を解決するために本発明は、下部電極と、前記下部電極上部に形成された誘電体膜と、前記誘電体膜上部に形成された上部電極とを含み、前記誘電体膜を

前記ハフニウム酸化膜の形成方法により蒸着させることを特徴とするキャパシタ構造体の製造方法を提供する。

【0016】

さらに他の技術的課題を解決するために本発明は、ソース電極と、ドレーン電極と、前記ソース電極と前記ドレーン電極との間に伝導性領域を有する基板と、前記伝導性領域上部に形成されたゲート絶縁膜と、前記ゲート絶縁膜上部に形成されたゲート電極とを含み、前記ゲート絶縁膜が前記ハフニウム酸化膜形成方法により蒸着されたことを特徴とするトランジスタ構造体の製造方法を提供する。

【0017】

さらに他の技術的課題を解決するために本発明は、前記キャパシタ構造体の製造方法により得られたキャパシタ構造体及び前記トランジスタ構造体の製造方法により得られたトランジスタ構造体のうち一つ以上を使用して得られることを特徴とする電子素子の製造方法を提供する。この電子素子はDRAM素子であることが望ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明によるハフニウム酸化膜形成用前駆体及びこの前駆体を利用したハフニウム酸化膜の形成方法は、電気的特性を改善し、低温蒸着が可能であり、蒸着速度が向上し、高い段差被覆性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明はハフニウム酸化膜を様々な蒸着法により形成するために、従来から使われてきた $HfCl_4$ の代わりに、ルイス塩基として作用する窒素系化合物が $HfCl_4$ に配位結合された前駆体を使用することを特徴とする。

【0020】

このように $HfCl_4$ に、ルイス塩基として作用する窒素系化合物を結合させることにより、図2に示すように窒素系化合物の非共有電子対を、中心金属であるハフニウムに供与することにより、ハフニウムと塩素原子との結合力が弱まる。その結果、基板への吸着時に隣接する塩素原子間の反発力が弱まり、ハフニウムと塩素原子との結合力が弱まって、酸化速度が上昇し、単位サイクル当たり酸化速度が上昇して、単位面積当たり吸着する $HfCl_4$ の量が増加するので、蒸着速度が改善される。さらに、このような蒸着速度の改善により、下部電極が酸化雰囲気に露出する時間が短縮するため、下部電極が酸化されて酸化物が形成される現象が抑制され、電気的特性が改善される。

【0021】

また、前記のような電子対の供与により中心金属であるハフニウムと基板との相互作用も強まって基板との結合がより強くなるので、基板とハフニウム酸化膜との結合力を強化できる。さらに、中心金属であるハフニウムと塩素原子間の結合力が弱まることにより、これから酸化剤による塩素原子の解離が一層容易になって酸素とハフニウムとの結合がより容易になる。

【0022】

前記した本発明にかかるハフニウム酸化膜形成用前駆体は、ルイス塩基として作用する窒素化合物を $HfCl_4$ に結合させて製造できる。 $HfCl_4$ は室温において固体で存在し、これを窒素化合物と結合させるためには、窒素化合物が室温にて液状であることが望ましい。例えば、窒素化合物としてアセトニトリルを使用する場合、固体の $HfCl_4$ を、室温において液状であるアセトニトリルに分散させた後、これを真空中で蒸発させる。これにより得られた物質を、窒素化合物の結合された $HfCl_4$ 前駆体として利用する。ここで、窒素化合物に、 $HfCl_4$ の濃度が0.01~1Mの範囲となるように使用することが望ましい。

【0023】

前記窒素化合物が室温にて液状でない場合には、前記窒素化合物を溶解または希釈でき

10

20

30

40

50

る他の有機溶媒、例えば、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、n-ブチルアセテート、ブチロニトリル、プロピオニトリルなどを使用することにより前駆体を製造できる。この場合も同様に、HfCl<sub>4</sub>の濃度が前記と同様に0.01M～1Mの濃度の範囲となるように使用することが望ましい。

【0024】

一方、ハフニウム酸化物形成用前駆体を製造するために使われる窒素化合物としては、ルイス塩基として作用する電子対を有するピリジン系、アミン系またはニトリル系窒素化合物を用いることが望ましい。特に、アミン系窒素化合物としては、次の化学式(1)に示す化合物が望ましい。

【化1】

10



(ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ独立的に水素、ハロゲン原子または炭素原子数1～10の置換または非置換のアルキル基を示す。)

【0025】

このアミン系窒素化合物のさらに具体的な例としては、アミン、モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノイソプロピルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチロアミンなどを挙げられるが、それらに限定されるものではない。

20

【0026】

また、これに用いるニトリル系窒素化合物としては、次の化学式(2)に示す化合物が望ましい。



(ただし、R<sub>4</sub>は炭素原子数1～10の置換または非置換のアルキル基を示す。)

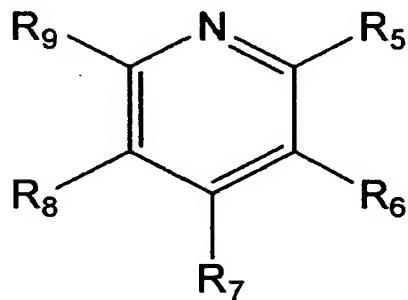
【0027】

このニトリル系窒素化合物の例としては、アセトニトリル、イソプロピルニトリル、ブチロニトリルなどを挙げられるが、それらに限定されるものではない。

30

【0028】

また、これに用いるピリジン系窒素化合物は、次の化学式(3)に示す化合物が望ましい【化3】



40



(ただし、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は炭素原子数1～10の置換または非置換のアルキル基、シアノ基、アミノ基またはヒドロキシ基を示す。)

【0029】

このピリジン系窒素化合物の例としては、ピリジン、エチルピリジン、メチルピリジン、プロピルピラジン、ピラゾールなどが挙げられるが、それらに限定されるものではない。

50

## 【0030】

本発明にて使われる置換基のうち、置換または非置換のアルキル基には、炭素数1～10の直鎖型または分枝型ラジカルを含み、好ましくは1～8ほどの炭素原子数を有する直鎖型または分枝型ラジカルを含む。さらに好ましくは1～5の炭素原子を有する。そのようなラジカルの例としては、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、ペンチル、イソアミル、ヘキシル、オクチルなどが挙げられる。1～3の炭素原子を有する低級アルキルラジカルが最も好ましい。前記アルキル基のうちに含まれている水素原子のうち一つ以上はハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシル基、シアノ基、アミノ基などに置換される。

## 【0031】

本発明によるハフニウム酸化膜形成用前駆体は、ハフニウム酸化膜あるいは多重成分膜を含む多層構造を形成するために使用される。このハフニウム酸化膜は、一般的な方法により形成でき、例えばCVD、ALDなどの方法により形成できる。

## 【0032】

次に、ALD法を用いてハフニウム酸化膜を形成する方法を以下に説明する。

## 【0033】

まず、 $HfC_{1.4}$ と窒素化合物とが結合した化合物を所定の有機溶媒に希釈して液状の前駆体を形成する。 $HfC_{1.4}$ と窒素化合物とが結合した前駆体は、固体であるから、より高い堆積効率のために、気化器に直接固体の前駆体を注入するのではなく、前駆体を溶液として準備して使用することが望ましい。従って、前記化合物を有機溶媒に希釈または溶解させる過程を経る必要があり、この時使われる有機溶媒としては特別に限定されるものではないが、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ブチルアセテート、ブチロニトリル、プロピオニトリルなどを使用できる。このとき添加される有機溶媒の量は、前駆体溶液に含まれる $HfC_{1.4}$ の濃度が0.01～1.0Mの範囲になることが望ましい。

20

## 【0034】

前駆体溶液を準備する段階で、 $HfC_{1.4}$ と結合する窒素化合物を、前駆体溶液の化学的安定性を強めるために、適正量以上に添加することも可能である。例えば、 $HfC_{1.4}$ にアセトニトリルが結合されている化合物の場合にそれらを液状に製造するために有機溶媒に溶解する過程にて、アセトニトリルを適正濃度以上に添加して、化学的安定性をさらに高めることも可能である。この時、添加される窒素化合物の量は、前駆体溶液に含まれる $HfC_{1.4}$ の濃度が0.01～1.0Mの範囲になることが望ましい。

30

## 【0035】

次に、ハフニウム酸化膜を形成しようとする基板を加熱した後で、この基板を反応器に配置して基板温度を所定範囲内に安定化させる。ここで、基板温度は200～500℃、特に250～500℃であることが好ましい。もし基板温度が200℃未満の場合には、 $HfC_{1.4}$ の物理吸着が過度に起きてバージングすることが難しくなり、500℃を超える場合には、堆積前に前駆体が分解されて蒸発してしまう。この結果、前駆体はALD法というよりむしろ、CVD法により堆積される。

## 【0036】

この際用いられる基板は、特に限定されるものではなく、具体的な例としてポリ-Si、TiN/Si、Ru/SiO<sub>2</sub>/Si基板またはPt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si基板などが挙げられる。

40

## 【0037】

次に、不活性ガスを反応器に導入して非酸化性雰囲気にする。この時、不活性ガスとしては、アルゴンガス、窒素ガスなどを利用し、それら不活性ガスの流量は30～500sccm (1sccm = 1.667 × 10<sup>-8</sup>m<sup>3</sup>/s) であることが望ましい。もし不活性ガスの流量が前記範囲をはずれると、前駆体の気相分圧が低下して蒸着速度が遅くなるため、好ましくない。

## 【0038】

次に、作成したハフニウム酸化膜形成用前駆体を気化器により蒸発させ、これを反応器

50

に供給して基板表面に吸着させる。ここで、気化器の温度は180～260℃、特に220～240℃の温度に調節されることで、前駆体の安定性を確保しつつ単位時間当たり気化量を増大できるという側面から望ましく、前記前駆体の供給量は、0.01～0.3sccmであることが望ましい。ここで、前記気化器の温度が180℃未満ならばHfC<sub>1.4</sub>の一部が気化できずに気化器に前駆体が残留してクロッギングが発生し、260℃を超えると一部のHfC<sub>1.4</sub>が気化器壁に蒸着するので望ましくない。

#### 【0039】

前記本発明において、ハフニウム酸化膜形成用前駆体を供給する方式は特に限定されるものはないが、具体的な例としてバブラーを使用して供給する方法、ノズルを使用して液状の前駆体を直接噴射して供給する方法などを使用することができる。

10

#### 【0040】

このうちノズルを使用した噴射方法は、ハフニウム酸化膜形成用前駆体を有機溶媒に適正濃度に溶解または希釈した後で、これを常温にて気化器に直接供給する方法である。この方法においては、前駆体の供給時間を時分割で同期化して供給することができる。すなわち、前駆体が必要な時期にノズルの開放を誘導し、その後にはノズルが閉まることによりハフニウム酸化膜形成用前駆体の消耗を抑制できる。そのようなノズルの開閉はハフニウム酸化膜形成用前駆体の供給が必要な時間に1回に限定されるのではなく、数回反復してもよい。このようなノズルを使用して噴霧されたエアロゾルを気化させることにより、単位サイクル当たりハフニウム酸化膜形成用前駆体の供給量を画期的に増加できる。すなわち、高沸点のHfC<sub>1.4</sub>の問題点を前記のような供給方式により改善できる。

20

#### 【0041】

ハフニウム酸化膜形成用前駆体を基板表面に吸着させた後で、吸着されていない余分なハフニウム酸化膜形成用前駆体は不活性ガスを利用してバージすることにより除去される。ここで、不活性ガスの流量は蒸着設備などにより可変であるが、100～500sccmであることが望ましく、反応器内の作業圧力は0.1～3torrであることが望ましい。このような不活性ガスを利用したバージ工程は場合によっては省略することも可能である。

#### 【0042】

その後、基板表面に吸着したハフニウム酸化膜形成用前駆体、すなわち窒素化合物の結合されたHfC<sub>1.4</sub>は、酸化剤ガスを注入して酸化させることにより、HfO<sub>2</sub>膜を原子層として形成する。この時使われる酸化剤ガスとしては、水蒸気、酸素ガス、亜酸化窒素ガス、プラズマ活性酸素またはオゾンガスを使用でき、それらの流量は特に限定されるものではないが、100～300sccmであることが望ましい。

30

#### 【0043】

このハフニウム酸化膜形成方法において、酸化剤の供給前後または同時に反応活性剤をさらに供給できる。このような反応活性剤としては、ピリジン、アセトニトリルまたはアミンを使用することが望ましく、それらは前駆体の酸化反応時にHf—Cの結合を弱くさせることにより酸化を容易にする役割を果たすので蒸着効率を改善できる。

#### 【0044】

前記の不活性ガスバージ、ハフニウム酸化膜形成用前駆体吸着及び不活性ガスバージ及び酸化段階を反復的に実施することで、目的とする厚さのHfO<sub>2</sub>膜が形成される。このように形成されたHfO<sub>2</sub>膜の厚さは20～200Åであることが望ましく、誘電率は2.5ほどである。

40

#### 【0045】

HfO<sub>2</sub>膜の形成後、HfO<sub>2</sub>の結晶化を促進させて、さらに高い誘電率特性を有する薄膜を得るために、高温熱処理過程をさらに行ってもよい。この時、熱処理温度は500～900℃であり、熱処理時間は1～30分であり、熱処理雰囲気は、酸化雰囲気または真空雰囲気で組成することが望ましい。この時、酸化雰囲気は水蒸気、酸素ガス、亜酸化窒素ガス、プラズマ活性酸素またはオゾンガスを利用し、真空条件は0.01～10torrの範囲であり、特に35mtorr(0.035torr)程度であることが望ましい。

50

## 【0046】

次に、CVD法によりハフニウム酸化膜を形成する方法を詳しく説明する。

## 【0047】

まず、反応器内部に酸化雰囲気を導入する。この時、酸化雰囲気は水蒸気、酸素ガス、亜酸化窒素ガス、プラズマ活性酸素またはオゾンガスのような酸化ガスを使用し、この酸化ガスの流量は蒸着設備などにより変わるが、100～500 sccmであることが望ましい。

## 【0048】

次に、ハフニウム酸化膜を形成しようとする基板の温度を所定範囲内に安定化させる。  
この時、基板の温度は200～500℃であることが望ましい。基板の温度が前記範囲をはずれる場合の問題点は、前記したALD法を用いる場合と同様である。また、基板の種類もALD法で用いたものと同様である。

## 【0049】

酸化雰囲気が導入された反応器内に、ハフニウム酸化膜形成用前駆体を供給し、基板上に蒸着させてHfO<sub>2</sub>膜を形成する。ここで、前駆体の組成、供給方式などの条件は前記したALD法で説明した条件と同一または、ほぼ同一である。

## 【0050】

また、ALD法と同様にHfO<sub>2</sub>膜の形成後、結晶化促進のための高温熱処理過程をさらに実施することも可能であり、高温熱処理条件も前記したALD法と同一である。

20

## 【0051】

本発明によるハフニウム酸化膜形成用前駆体は、電子素子の製造に使用可能である。「電子素子」という言葉には、トランジスタ、キャパシタ、ダイオード、抵抗器、スイッチ、発光ダイオード、レーザ、配線構造体または相互接続構造を含んでいる。

## 【0052】

電子素子の一例として、キャパシタは、上部電極と下部電極間に誘電体膜が形成されている構造を有し、この誘電体膜として前記のような方法で形成されたハフニウム酸化膜が蒸着されている。ここで、上部電極と下部電極とは、その材料が特に限定されるのではなく、材料の例としては、SiやTiNあるいは白金族元素を挙げられる。また、白金族元素として、例えばRu、Os、Ir及び白金Ptによる群から選択された一種類以上からなる金属を使用できる。

30

## 【0053】

このキャパシタを製造する方法を説明すると次の通りである。まず、本発明によるハフニウム酸化膜形成用前駆体を利用して、ALD法またはCVD法を用いたハフニウム酸化膜の形成方法を実施して、白金族元素からなる下部電極表面にHfO<sub>2</sub>膜を形成する。

## 【0054】

次に、HfO<sub>2</sub>膜上部に上部電極を形成して、これを高温でアニーリング処理する。このアニーリング処理過程は前記したようにHfO<sub>2</sub>の結晶化を増進させて高誘電率特性を得るためにある。ここで、高温のアニーリング処理の工程条件は、処理温度は500～900℃が望ましく、処理時間は1～30分が望ましく、処理雰囲気は酸化雰囲気、不活性雰囲気または真空雰囲気下でなされる。ここで、もし処理雰囲気を真空雰囲気で実施する場合、真空圧力は0.01～10 torrであることが望ましく、特に35 mtorr(0.035 torr)であることが望ましい。

40

## 【0055】

前記したアニーリング処理を終了した後に、補償熱処理過程を実施してもよい。この補償熱処理過程はHfO<sub>2</sub>膜上部及び下部に形成された電極が酸化されにくい場合、熱処理を実施することで電極とHfO<sub>2</sub>膜間の界面に酸素を供給するためのものである。この補償熱処理過程の条件は、熱処理温度は1000℃以下、望ましくは450～750℃であり、熱処理時間は10～60分であり、熱処理雰囲気は真空中、不活性雰囲気または空气中で実施できる。

50

## 【0056】

また、本発明のハフニウム酸化膜はトランジスタのゲート絶縁膜にも利用である。例えば本発明のハフニウム酸化膜を利用したトランジスタは、ソース電極と、ドレーン電極と、ソース電極とドレーン電極と間に伝導性領域を有する基板と、前記伝導性領域上部にゲート絶縁膜として本発明によるハフニウム酸化膜形成方法により蒸着されたHfO<sub>2</sub>膜と、前記ゲート絶縁膜上部に形成されたゲート電極とを備えてなる。

## 【0057】

本発明の一実施例によるトランジスタの構造を図3に示す。これを参照すると、トランジスタ10は、ソース電極15aとドレーン電極15b間に伝導性領域12が形成されているシリコン基板11上部に、ゲート電極14が配置されており、前記ゲート電極14下部にはゲート絶縁膜14が形成された構造を有している。ここで、前記ゲート絶縁膜14は、本発明によるハフニウム酸化膜形成方法により形成されたHfO<sub>2</sub>膜よりなり、その両側にはスペーサ17が形成されており、ゲート電極13とその下部に形成されたゲート絶縁膜14とを保護する役割を果たしている。なお、図3において、参照番号16は非活性領域を示している。

## 【0058】

本発明によるキャパシタ及びトランジスタは、各種電子素子に適用できる。この電子素子の具体的な例としてDRAM素子が挙げられる。図4及び図5は、本発明の一実施例によるキャパシタとトランジスタとを使用したメモリ素子の構造を示す断面図である。図4及び図5において、参照番号10はトランジスタを、11はシリコン基板を、12は伝導性領域を、13はゲート電極を、14はゲート絶縁膜を、15aはソース電極を、15bはドレーン電極を、16は非活性領域を、17はスペーサを、18は下部電極を、19は本発明によるハフニウム酸化膜形成方法で蒸着された誘電体薄膜を、20は上部電極を、21はキャパシタを、22は下部構造をそれぞれ示している。

## 【0059】

次に、本発明の実施例を例示するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

## 【0060】

## (実施例1)

固体である6.406gのHfCl<sub>4</sub>を、アセトニトリル100mlに溶解して0.2M濃度の溶液を作成した。この得られた溶液を真空下において、50℃にて蒸発させて固体である生成物7.254gを得た後、これをテトラヒドロフラン100mlに溶解してハフニウム酸化膜形成用の液状前駆体を作成した。

## 【0061】

この生成物について元素分析を行った結果、C:N=3.4:1.1のモル比で検出され、これにより、アセトニトリルとHfCl<sub>4</sub>とが化学的に結合されたことが分かる。

## 【0062】

## (実施例2)

固体である6.406gのHfCl<sub>4</sub>を、ピリジン100mlに溶解して0.2M濃度の溶液を作成した。この得られた溶液を真空下において、50℃にて蒸発させて固体である生成物7.023gを得た後、これをプロピオニトリル100mlに溶解してハフニウム酸化膜形成用の液状前駆体を作成した。

## 【0063】

## (実施例3)

固体である6.406gのHfCl<sub>4</sub>を、アセトニトリル100mlに溶解して0.2M濃度の溶液を作成した。この得られた溶液を真空下において50℃にて蒸発させて固体である生成物7.254gを得た後、これをテトラヒドロフラン100mlに溶解してハフニウム酸化膜形成用の液状前駆体を作成した。

## 【0064】

## (実施例4)

10

20

30

40

50

固体である 6.406 g の  $HfCl_4$  をアセトニトリル 100 mL に溶解して 0.2 M 浓度の溶液を作成した。この得られた溶液を真空下において 50 °C にて蒸発させて固体である生成物 7.254 g を得た後、これをアセトニトリル 100 mL に溶解してハフニウム酸化膜形成用の液状前駆体を作成した。

### 【0065】

#### (実施例 5)

実施例 3 で得られた液状前駆体を、ALD 用気化器にノズルから注入して、エアロゾルとした後で気化し、この時、前駆体が必要な時間にだけ時分割して 0.01 秒の時間供給し、移送ガス 200 sccm と共に反応器に導入して 200 °C の温度及び 22.7 Pa (0.17 torr) の圧力に保持して、ポリ-Si/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に吸着させた。次に、未吸着の前駆体を 200 sccm の窒素ガスで 3 秒間バージングした。次に、酸化剤として水蒸気を常温にて蒸気圧だけで 3 秒間注入し、この基板に吸着した前駆体を酸化させて  $HfO_2$  膜を作成した。次に、200 sccm の窒素ガスで再びバージングした後、前記過程を反復して目的とする厚さの  $HfO_2$  膜を形成した。

### 【0066】

前記過程において、前駆体を時分割で供給する回数を増加させて前駆体の注入量を増加させる実験を実施した結果を図 6 に示す。図 6 から分かるように、前駆体の注入量を増加させても蒸着速度が一定に保持されており、ALD 蒸着条件が確保できることが分かる。

### 【0067】

また、図 7 は、前駆体のバージング時間による蒸着速度を示した図であり、3 秒以上のバージング時間では、酸化剤に使われた水蒸気と前駆体とが接触しないため、反応が起きず、純粋な ALD 工程がなされることが分かる。この時、純粋な前駆体の蒸着速度は、0.2 nm/cycle 以上であった。

### 【0068】

#### (実施例 6)

実施例 3 で得られた前駆体の代わりに、実施例 2 で得られた前駆体を使用したことについて、実施例 5 と同じ条件で  $HfO_2$  薄膜を形成した後、膜内に含まれていた不純物の濃度を測定して図 8 及び図 9 に示した。図 8 及び図 9 によると、275 ~ 400 °C の蒸着温度で、塩素や炭素の検出量は、1% 未満であり、本発明による前駆体を利用して良質の  $HfO_2$  酸化膜が形成されることが分かる。なお、蒸着速度は前記実施例 5 と同一に 0.2 nm/cycle 以上であった。

### 【0069】

#### (実施例 7)

実施例 3 で得られた前駆体の代わりに実施例 4 で得られた前駆体を使用したことを除いて、実施例 5 と同じ条件で  $HfO_2$  薄膜を形成した後、段差被覆性を測定して図 10 に示した。図 10 に示すように、従来のバーリング方式を用いると 30% 未満である段差被覆性が、本発明によるノズル方式の前駆体注入方法を使用することにより 85% 以上に改善されることが分かる。

### 【0070】

#### (実施例 8)

実施例 4 で得られた前駆体を使用して、300 °C で  $HfO_2$  をポリ-Si/SiO<sub>2</sub>/Si 基板に形成した後で、空気雰囲気 750 °C、10 分間熱処理を行って Pt 電極をスパッタリング方法で上部に蒸着した後で、電気的特性を評価した。評価結果、電子素子で要求される 1 V 以下で 10 ~ 7 A/cm<sup>2</sup> の電気的特性を確保できることが分かった。

### 【産業上の利用可能性】

### 【0071】

本発明のハフニウム酸化膜形成用前駆体及び前記前駆体を利用したハフニウム酸化膜の形成方法は、次世代高集積メモリ素子に適用可能である。

### 【図面の簡単な説明】

### 【0072】

10

20

30

40

50

【図1】従来技術によるハフニウム前駆体間の相互作用を示す図面である。

【図2】本発明によるハフニウム前駆体間の相互作用を示す図面である。

【図3】本発明の一実施例によるキャパシタとトランジスタとを採用したメモリ素子の構造を概略的に示す図面である。

【図4】本発明の一実施例によるキャパシタを採用したメモリ素子の構造の概略を示す図面である。

【図5】本発明の一実施例によるトランジスタを採用したメモリ素子の構造の概略を示す図面である。

【図6】本発明によるハフニウム酸化膜形成用前駆体の時分割注入回数によるハフニウム酸化膜の厚さを示すグラフである。 10

【図7】不活性ガスのページング時間に対するハフニウム酸化膜の厚さを示すグラフである。

【図8】本発明による方法で製造されたハフニウム酸化膜内の不純物の濃度を示すグラフである。

【図9】図8とは違う条件で、本発明による方法で製造されたハフニウム酸化膜内の不純物の濃度を示すグラフである。

【図10】従来技術及び本発明によるハフニウム酸化膜の段差被覆性を示すグラフである。

【符号の説明】

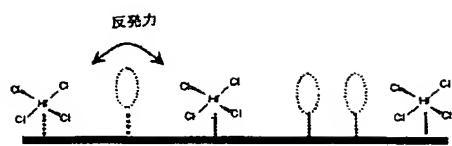
【0073】

1 0	トランジスタ
1 1	シリコン基板
1 2	伝導性領域
1 3	ゲート電極
1 4	ゲート絶縁膜
1 5 a	ソース電極
1 5 b	ドレーン電極
1 6	非活性領域
1 7	スペーサ
1 8	下部電極
1 9	誘電体膜
2 0	上部電極
2 1	キャパシタ
2 2	下部構造

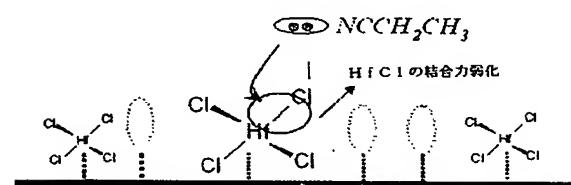
20

30

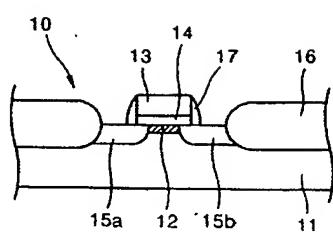
【図 1】



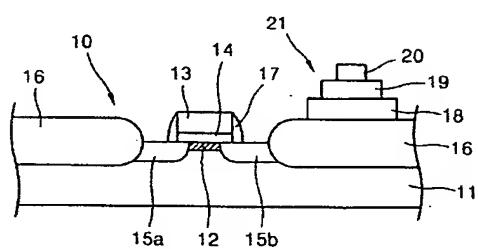
【図 2】



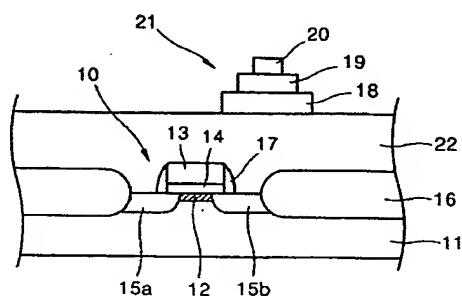
【図 3】



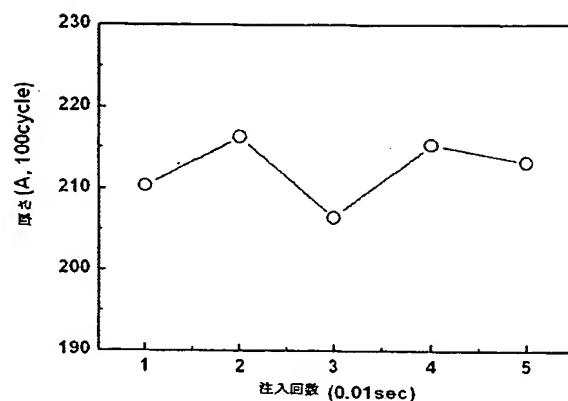
【図 4】



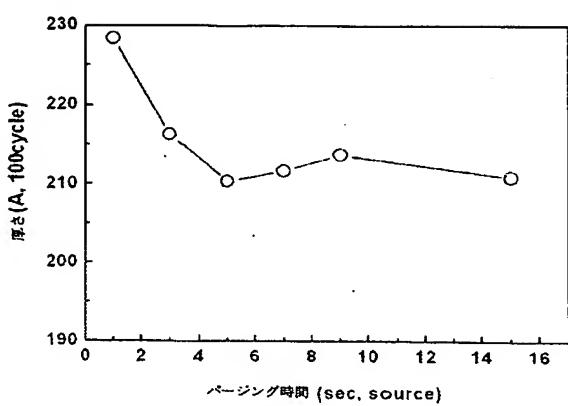
【図 5】



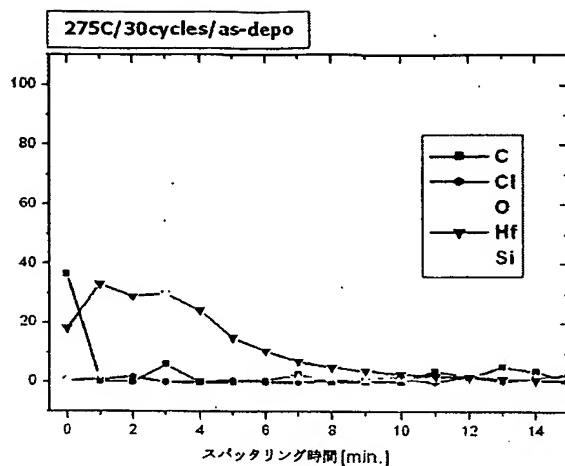
【図 6】



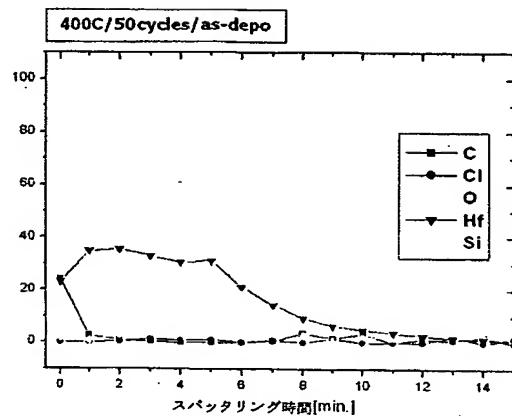
【図 7】



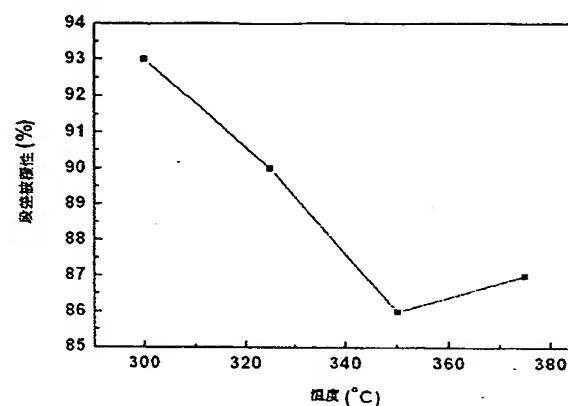
【図 8】



【図 9】



【図 10】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)	
H 01 L 21/822	H 01 L 27/10	6 5 1	5 F 0 5 8
H 01 L 21/8242	H 01 L 27/10	6 2 1 Z	5 F 0 8 3
H 01 L 27/04	H 01 L 29/78	3 0 1 G	5 F 1 4 0
H 01 L 27/108	H 01 L 27/04	C	
H 01 L 29/78	C 0 1 G 27/02		
// C 0 1 G 27/02			

(72)発明者 ▼曹▲ 永 真

大韓民国 仁川広域市 富平区 山谷1洞  
ト 力棟 216号

180-116番地 三宝アバ-

F ターム(参考) 4G048 AA02 AB01 AC02 AD02 AE08  
 4H049 VN07 VP01 VQ41 VR33 VR51 VU24 VU36 VW02  
 4K029 AA06 AA24 BA43 BC00 BD01 CA01 GA01  
 4K030 AA03 AA11 AA14\* BA10 BA42 CA04 CA12 EA01 FA10 LA02  
 5F038 AC05 AC15 AV06 DF05 EZ20  
 5F058 BA09 BC03 BF17 BF53 BF63 BJ04  
 5F083 AD21 GA27 JA02 PR23  
 5F140 AA39 AB09 AC32 BD11 BE01 BE05 BE07 BE10 BE16